

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-174891

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)9月9日  
 C 25 D 1/10 6686-4K  
 B 30 B 15/02 6735-4E  
 // B 21 D 37/20 7415-4E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 成型用金型の製造方法

⑮ 特 願 昭59-29829

⑯ 出 願 昭59(1984)2月20日

⑰ 発 明 者 服 部 隆 雄 横浜市磯子区新杉田町8番地 東京芝浦電気株式会社横浜  
 金属工場内  
 ⑰ 発 明 者 松 野 邦 雄 横浜市磯子区新杉田町8番地 東京芝浦電気株式会社横浜  
 金属工場内  
 ⑰ 発 明 者 三 瓶 秀 雄 横浜市磯子区新杉田町8番地 東京芝浦電気株式会社横浜  
 金属工場内  
 ⑰ 発 明 者 畑 山 勉 横浜市磯子区新杉田町8番地 東京芝浦電気株式会社横浜  
 金属工場内  
 ⑰ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地  
 ⑰ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名  
 最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

成型用金型の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 転写により金型を製造するに際し、母型表面に硬質合金メッキ膜を被着し、次いでこの硬質合金メッキ膜上に電鍍にて金属体を被着した後、上記母型を上記硬質合金メッキ膜より剥離して表面に硬質合金メッキ膜を有する金型を作製し、この金型表面を酸素含有の気体中で加熱処理することを特徴とする成型用金型の製造方法。

(2) 前記硬質合金メッキ膜として、Ni-P, Co-P, Fe-P, Ni-Co-P, Co-Fe-P, Fe-Ni-P, Ni-Co-Fe-Pのうち少なくとも1種以上の電解による硬質合金メッキ膜を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の成型用金型の製造方法。

(3) 前記気体の酸素含有量を体積百分比で20%以上とすることを特徴とする特許請求の

範囲第1項記載の成型用金型の製造方法。

(4) 前記加熱処理の温度域を200~250℃とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の成型用金型の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

この発明は、母型より転写して作製する精密成型用金型の製造方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来、ビデオディスク等の情報記録盤を製造するには、まずフォトレジストを塗布したガラス原盤に情報信号等に対応した凹凸形状をレーザビームで記録し、原盤を形成する。この原盤から、電解Niメッキまたは電解Cuメッキによってマスター、マザー、スタンパーを順次作製する。そしてスタンパーを金型として、例えば導電性カーボン粒子を成型用組成物に分散させたものを圧縮成形して、静電容量方式の情報記録盤を製造する。ところで、この成型用組成物中には重金属、カーボン粒子等の研磨性粒子が含

まれているため、スタンパーを用いて圧縮成形を行なうと、この研磨性粒子によりスタンパーの表面に傷が生じ、この傷が次の情報記録盤上に転写されて記録盤の再生に不都合な電子的欠陥を生ずるという問題がある。

この問題を解決するために、通常はスタンパー表面に0.1 ( $\mu\text{m}$ )前後の電解Crメッキを施し、その表面を保護するようにしているが、この程度の膜厚ではCrメッキ膜個々の硬度は得られない。また、特開昭56-34430号公報に示されるようにCrを含む薄膜を、母型表面の凹凸形状を正確に転写しているスタンパー表面に被着することにより、スタンパーの耐傷性の向上を図るという提案もなされている。しかし、母型表面の凹凸形状を正確に転写しているスタンパーの表面に硬質膜を被着すると、情報記録盤への情報(凹凸形状)の正確な転写が著しく妨げられる。

そこで、特開昭49-103846号公報では硬質合金メッキを、特開昭53-7545号公報

では無電解Niメッキを、また特開昭50-23453号公報では無電解Ni-Bメッキをそれぞれ母型表面に形成した後、その合金メッキ層上に電鍍により金型本体を肉づけし、合金メッキ層を母型から剥離することによりスタンパー(金型)を製造する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法で得られるスタンパーの表面、すなわち合金層は成形用組成物中に含まれる熱安定剤による汚染を受け易いという欠点を有する。

以上のことから、表面形状転写性を損ねることなく、スタンパー表面の硬度を大きくする方法の実現が望まれている。また、この方法の確立はビデオディスク等の情報記録盤を作製するためのスタンパーに限らず、表面硬質化及び耐成形用組成物性を必要とする他の精密成形用金型の製造の分野でも強く要望されている。

#### [発明の目的]

この発明は上記のような要望に対処すべくなされたもので、母型の表面形状が正確に転写され、しかもその表面硬度が大きく、かつ耐成形

用組成物性に優れた成形用金型の製造方法を提供することを目的とする。

#### [発明の概要]

この発明は、母型表面上に硬質合金メッキ膜を形成し、次いでこの硬質合金メッキ膜上に電鍍により金型主体となる金属体を厚く被着させた後、前記母型を前記硬質合金メッキ膜より剥離し、しかる後、この硬質合金メッキ膜の転写面を酸素含有の気体中で加熱処理して成形用金型を製造する方法である。

#### [発明の実施例]

第1図～第5図は本発明に従って母型から転写により成形用金型を製造する工程を示す断面図である。まず、第1図に示すようにNiマザー(母型)1の表面に、最表面層から内部に向かって数10( $\text{\AA}$ )にわたって、5% NaOH水溶液中、25( $^{\circ}\text{C}$ )、浴電圧5(V)の逆電流処理により剥離促進層2を形成させた。

次に、第2図に示すように、このNiマザー1の転写面に、下記組成のメッキ浴を用いて温度

50( $^{\circ}\text{C}$ )、電流密度1( $\text{A}/\text{dm}^2$ )で厚さ7( $\mu\text{m}$ )のNi-P硬質合金メッキ膜3を被着した。

#### Ni-P硬質合金メッキ浴:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	245( $\text{g}/\ell$ )
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45( $\text{g}/\ell$ )
$\text{H}_3\text{BO}_3$	28( $\text{g}/\ell$ )
$\text{H}_3\text{PO}_3$	7( $\text{g}/\ell$ )

さらに、第3図に示すように、このNi-P硬質合金メッキ膜3の上に、下記組成のメッキ浴を用いて、温度45( $^{\circ}\text{C}$ )、電流密度5( $\text{A}/\text{dm}^2$ )、 $\text{pH} = 3.5 \sim 4.0$ の条件でスルファミン酸Ni電鍍を施して、金属体4としてNiを肉付けした。

#### スルファミン酸メッキ浴:

$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	450( $\text{g}/\ell$ )
$\text{H}_3\text{BO}_3$	30( $\text{g}/\ell$ )
$\text{NiBr}_2$	6( $\text{g}/\ell$ )

この金属体4の形成が後った後、硬質合金メッキ膜3とNiマザー1(剥離促進層2を含む)の間で剥離を行ない、第4図に示すようなスタンパー(成形用金型)5を得た。しかる後、硬

質合金メッキ膜3の転写面側を230(℃)、酸素含有量20.93(%) (体積百分比)の大気中で20(hrs)保持して加熱処理し、第5図に示すように最表面層から内部に向かって酸化層6を形成した。

以上のようにして作製したスタンパー5から、塩化ビニル樹脂-酢酸ビニル樹脂共重合体100重量部、熱安定剤5重量部、滑剤2.5重量部、潤滑剤0.5重量部およびカーボンブラック20重量部よりなる成形用組成物(記録媒体)を圧縮成形して静電容量方式の情報記録盤を得た。

#### 比較例1

Niマザー1の転写面を $K_2Cr_2O_7$  0.1(%)溶液による剥離皮膜処理を施し、この面に対して先と同じ条件でスルファミン酸Niメッキ浴中でNiメッキを行ないNi電鍍体を形成した後、これをNiマザー1より剥離してスタンパーとした。

#### 比較例2

比較例1で得られたスタンパーを下記組成のメッキ浴中に浸漬し、温度50(℃)、電流密度

30(A/dm<sup>2</sup>)の条件でCrメッキを行なった。

Crメッキ浴:

$$\begin{cases} CrO_3 & 200(g/l) \\ H_2SO_4(d=1.84) & 2(g/l) \end{cases}$$

#### 比較例3

後処理としての加熱処理を行わない他は、上記実施例と全く同じ工程で作製してスタンパーを得た。

比較例1, 比較例2, 比較例3で得られたスタンパーを用いて、上記実施例の場合と同組成の成形用組成物を圧縮成形して静電容量方式の情報記録盤を作製した。

実施例, 比較例1, 比較例2および比較例3によって得られたスタンパーのライフおよびそのスタンパーによって作製された情報記録盤からの再生信号のCNR(信号再生特性)を第1表に示す。

第1表

	スタンパーライフ (枚)	CNR (dB)
実施例	350以上	43
比較例1	30	43
比較例2	180	37
比較例3	250	43

この第1表により、実施例のスタンパーライフは比較例3の1.4倍、比較例2の1.9倍、そして比較例1の実に11.7倍以上も向上していることが判る。この原因は、各比較例に比べて実施例のスタンパーの表面硬度が格段に上昇したためと考えられる。さらにCNRはスタンパー表面にCrメッキを施す方式の比較例2ではかなり低下しているが、実施例および比較例1, 比較例3は43(dB)と高い値を保っている。これは実施例および比較例1, 比較例3では、スタンパー表面の記録転写性が優れていることを示すものである。

さらに、実施例, 比較例1, 比較例2, 比較

例3で得られたスタンパーを熱安定剤中に浸漬し、180(℃)で4(hrs)保持したときの転写面の硫化物汚染の状態を第2表に示す。

第2表

	硫化物汚染の状態
実施例	汚染なし
比較例1	全面に硫化物発生
比較例2	汚染なし
比較例3	スポット的に硫化物発生

第2表より、硫化物汚染は実施例および比較例2では皆無であり、比較例3ではスポット的に発生し、比較例1に至っては全面が汚染されてしまうことが判る。比較例1の汚染は明らかにNiの硫化物の発生を示すものであり、比較例3の場合もNi-Pの非晶質相中のNiを核とする硫化物の発生を意味するものと思われる。一方、比較例2の場合はCrが熱安定剤に全く浸されないという性質を反映した結果であり、実施例の結果は酸素含有雰囲気における加熱処理でスタンパーの表面層が硫化物に変化したことと、NiP

相が析出し始めたことに起因するものと考えられる。

このように本実施例の方法によれば、記録転写性から生じる信号再生特性を低下させることなく、スタンパーの硬度を増大させ、しかも耐熱安定剤性を向上させることができる。

尚、本発明は上記実施例に限定されるものではない。例えば実施例においては硬質合金メッキ膜3としてNi-P硬質合金メッキ膜を用いたが、これに代えてCo-P、Fe-P、Ni-Co-P、Co-Fe-P、Fe-Ni-P、Ni-Co-Fe-Pのうち1つ、あるいはこれらのいくつかを組み合わせ、電解による硬質合金メッキ膜を形成することが可能である。

また、加熱処理雰囲気中の酸素含有量は体積百分比で20%以上であることが好ましい。20%未満の場合には酸化層6を十分に形成することができない。

更に、加熱処理の温度域は200~250(℃)の範囲内であるならばどのように設定してもよ

い。但し、加熱処理の温度が200(℃)以下の場合にはNi<sub>3</sub>P相の析出が困難となり、250(℃)以上の場合にはスタンパー表面の酸化が急激に進行してしまいスタンパーの変色が起ってしまうので、これらの温度域は避けなければならない。

また、この発明はビデオディスクに限らず、表面の硬化ならびに耐熱安定剤性を必要とし、しかも転写精度を要求する各種の精密成形用金型の製造に適用できる。

#### [発明の効果]

以上述べたようにこの発明によれば、母型の表面形状、つまり凹凸のそれぞれの幅を正確に金型表面に転写し、しかも加熱処理により、電着したままの状態よりも硬度の高い結晶構造を有する硬質合金メッキ膜によって、金型表面の硬度を電解Niメッキまたは電解Cuメッキからなるスタンパーの場合よりもはるかに高めることができる。このため、静電容量方式の情報記録盤用のスタンパーの製造にこの発明を適用した

場合、成形用組成物中の研磨性粒子によるスタンパー表面の撹傷の発生を抑えることが可能となり、また転写性も損わずに済む。従来は、母型表面の表面形状(凹凸)を忠実に転写したスタンパー面上に硬質Crメッキによる硬質膜を形成しているため、硬質膜の厚さ分だけスタンパー表面の凹凸の幅の比(デューティ比)が変化してしまうという欠点があった。しかし、この発明によればこの問題が解決され、極めて高精度な転写が可能となる。また、この発明では硬質合金メッキ膜の表面(転写面)を酸素含有の気体中で加熱することで、成形用組成物に含まれる熱安定剤等による汚染を受けにくくすることができるので、傷の発生が少ないことと相まって金型の寿命を著しく延ばすことができる。

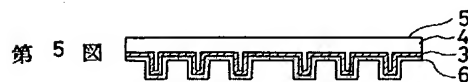
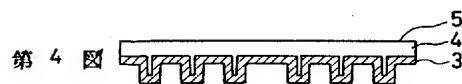
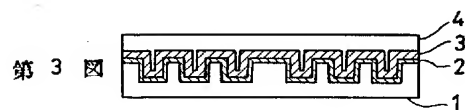
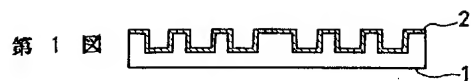
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図~第5図は本発明の一実施例に係る成形用金型の製造工程を示す断面図である。

1…Niマザー、2…剥離促進層、3…硬質合金メッキ膜、4…金属体、5…スタンパー、

6…酸化層。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦



第1頁の続き

②発 明 者      岸   本      泰   一      横浜市磯子区新杉田町8番地    東京芝浦電気株式会社横浜  
金属工場内

**PAT-NO:** JP360174891A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 60174891 A  
**TITLE:** PRODUCTION OF MOLDING DIE  
**PUBN-DATE:** September 9, 1985

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HATTORI, TAKAO	
MATSUNO, KUNIO	
SANBE, HIDEO	
HATAYAMA, TSUTOMU	
KISHIMOTO, TAIICHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

**APPL-NO:** JP59029829  
**APPL-DATE:** February 20, 1984

**INT-CL (IPC):** C25D001/10 , B30B015/02 ,  
B21D037/20

**US-CL-CURRENT:** 76/107.8

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To develop a molding die to which the surface shape of a matrix is exactly transferred by forming a hard alloy plating film on the

surface of the matrix and depositing thickly a metal by electroforming thereon then stripping the matrix from the plating film and oxidizing the surface of the plating film.

CONSTITUTION: The surface of an Ni matrix 1 recorded with information is subjected to a reverse current treatment in an aq. 5% NaOH soln. to form a layer 2 for accelerating stripping in the stage of manufacturing an information recording disk such as video disk or the like. A hard alloy plating film 3 consisting of at least  $\geq 1$  kinds among hard alloys such as Ni-P, Co-P, Fe-P, Ni-Co-P, Co-Fe-P, Fe-Ni-P, Ni-Co-Fe-P, etc. is formed on the surface thereof. An Ni electroforming body 4 is built-up thereon and thereafter the Ni matrix 1 provided with the film 3 and the layer 2 is stripped to manufacture a molding die 5. The die is heated to 200~230°C in a gas contg.  $\geq 20$ vol% oxygen to form an oxide layer 6. The molding die for a video disk having high surface hardness and the excellent resistance to a material for the video disk is manufactured.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio